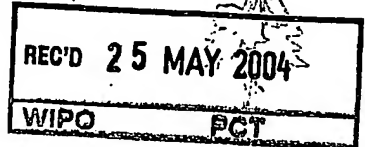


RO/KR 07. 05. 2004



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.



This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0033860
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 05월 27일
Date of Application MAY 27, 2003

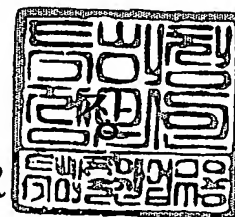
출원 인 : 주식회사 엘지화학
Applicant(s) LG CHEM. LTD.



2004년 05월 07일

특 허 청

COMMISSIONER



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.05.27
【발명의 명칭】	탄화수소 수증기 열분해 촉매, 그의 제조방법 및 이를 이용한 경질 올레핀 제조방법
【발명의 영문명칭】	Hydrocarbon Steam Cracking Catalyst Method for Preparing the Same and Method for Preparing Light Olefin by Using the Same
【출원인】	
【명칭】	주식회사 엘지화학
【출원인코드】	1-2001-013456-3
【대리인】	
【성명】	조인제
【대리인코드】	9-1999-000606-6
【포괄위임등록번호】	2002-060700-2
【발명자】	
【성명의 국문표기】	강정한
【성명의 영문표기】	KANG, Jun Han
【주민등록번호】	740210-1450810
【우편번호】	339-860
【주소】	충청남도 연기군 동면 354번지
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이원호
【성명의 영문표기】	LEE, Won Ho
【주민등록번호】	550314-1047613
【우편번호】	302-150
【주소】	대전광역시 서구 만년동 강변아파트 112동 105호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정상문
【성명의 영문표기】	JEONG, Sang Mun
【주민등록번호】	710310-1644210

출력 일자: 2004/5/14

【우편번호】	305-390
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 나래청구아파트 108동 1603호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박상구
【성명의 영문표기】	PARK, Sang Ku
【주민등록번호】	740705-1058310
【우편번호】	156-092
【주소】	서울특별시 동작구 사당2동 사당우성아파트 302동 1106호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	채종현
【성명의 영문표기】	CHAE, Jong Hyun
【주민등록번호】	680316-1797822
【우편번호】	302-122
【주소】	대전광역시 서구 둔산2동 동지아파트 106동 602호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 조인제 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	5 면 5,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	21 항 781,000 원
【합계】	815,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 경질 올레핀 제조용 탄화수소의 수증기 열분해 촉매, 이의 제조방법, 및 이 촉매를 이용한 탄화수소의 수증기 열분해에 의한 올레핀 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에서의 촉매는 KMgPO_4 그 자체인 촉매, 담지촉매 및 소성촉매를 말하며, 각각의 촉매는 KMgPO_4 를 촉매성분으로 포함시켜 제조하거나, KMgPO_4 의 전구체 수용액에 담체를 합침시켜 제조하거나, KMgPO_4 의 분말 또는 그 전구체의 분말을 금속산화물과 혼합한 후 소성시켜서 제조할 수 있으며, 또한 본 발명은 상기 열분해 촉매의 존재하에 수증기 열분해 반응을 실시하여 에틸렌, 프로필렌 등의 경질 올레핀을 제조하는 방법에 관한 것으로, 상기 KMgPO_4 를 성분으로 포함하는 촉매를 사용하면, 일반 열분해 공정시보다 올레핀의 수율을 높이고 촉매에 누적되는 코크의 양을 감소시킬 수 있어 촉매활성을 오래 유지할 수 있는 효과가 있다.

【색인어】

촉매, 담체, 탄화수소, 수증기 열분해, 코크, 열안정성, 올레핀

【명세서】

【발명의 명칭】

탄화수소 수증기 열분해 촉매, 그의 제조방법 및 이를 이용한 경질 올레핀 제조방법
{Hydrocarbon Steam Cracking Catalyst Method for Preparing the Same and Method for
Preparing Light Olefin by Using the Same}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> 본 발명은 경질 올레핀 제조용 탄화수소의 수증기 열분해용 촉매, 이의 제조방법, 및 이 촉매를 이용한 탄화수소의 수증기 열분해에 의한 올레핀 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 탄화수소를 수증기 열분해하여 경질 올레핀을 제조시, 촉매에 생기는 코크의 양을 저감시키고, 경질 올레핀의 수율을 향상시키면서 고온에서의 열안정성이 우수한 탄화수소의 수증기 열분해용 촉매와 그 촉매의 제조방법에 관한 것이다. 또한, 상기 촉매를 이용한 경질 올레핀의 제조방법에 관한 것이다.

<2> 에틸렌과 프로필렌은 석유화학 제품의 중요한 기초 원료이다. 에틸렌과 프로필렌은 주로 천연가스나 납사, 가스 오일 등과 같이 파라핀계 화합물을 주요성분으로 하는 탄화수소를 수증기 존재 하에서 800℃ 이상의 고온에서 열분해하여 제조한다. 탄화수소의 수증기 열분해 반응에서 에틸렌과 프로필렌의 수율을 높이기 위해서는 탄화수소의 전환율을 높이거나 올레핀의 선택도를 높여야 한다. 그러나 순수한 수증기 열분해 반응만으로 탄화수소의 전환율이나 올

레핀의 선택도를 높이는 데는 한계가 있기 때문에 올레핀의 수율을 높일 수 있는 다양한 방법들이 제안되어 왔다.

<3> 탄화수소의 수증기 열분해 반응에서 에틸렌 및 프로필렌의 수율을 향상시킬 수 있는 방법으로 촉매를 사용한 수증기 열분해 방법이 제안되었다. 미국특허 제3,644,557호는 마그네슘 산화물과 지르코늄 산화물로 구성된 촉매, 미국특허 제3,969,542호는 칼슘 알루미늄에이트를 기본 성분으로 하는 촉매, 미국특허 제 4,111,793호는 지르코늄 산화물에 담지된 망간 산화물 촉매, 유럽특허 제0212320 A2호는 마그네슘 산화물에 담지된 철 촉매, 미국특허 제5,600,051호는 바륨산화물, 알루미늄, 및 실리카로 구성된 촉매를 사용하는 방법을 개시하였다. 그러나 이러한 촉매들은 탄화수소의 수증기 열분해 반응에서 공통적으로 촉매의 코킹이 심하다는 문제점이 있다.

<4> 고온에서의 탄화수소 분해반응은 코크를 심하게 발생시킨다. 이러한 코크를 제거하기 위하여 반응물 희석제로 수증기를 사용하지만 코킹은 여전히 심하게 일어나며 반응기 벽면 등에 누적되어 여러 가지 문제를 발생시킨다. 즉, 열분해 반응관 벽면에 누적된 코크는 열전달 저항을 증가시켜 탄화수소로 전달되는 열전달량을 감소시킨다. 이때 열전달 저항이 증가하게 되면 반응에 필요한 충분한 열량을 공급하기 위하여 반응기를 더 많이 가열하여야 하고 이는 반응기 표면 온도의 상승을 초래하여 반응기 수명을 단축시킨다. 또한 반응기 벽면에 누적된 코크는 반응기의 유효 단면적을 감소시켜 반응기의 차압을 증가시키고 결과적으로 반응물을 압축하여 주입하는데 더 많은 에너지가 요구된다.

<5> 상기한 바와 같이, 탄화수소의 수증기 열분해 반응에서는 코크 때문에 열전달 저항이나 차압이 증가하여 반응기의 정상조업이 불가능하게 되고 반응기의 정상조업을 위해서는 반응기 운전을 중단하고 코크를 제거해 주어야 한다. 특히 탄화수소 수증기 열분해 반응에 촉매를 사

용하면 코크는 반응기 벽면뿐만 아니라 촉매 표면에도 누적되므로 코킹에 의한 문제가 더 심각해질 수 있다. 촉매표면에 코크가 누적되면 촉매의 성능이 저하될 뿐만 아니라 누적된 코크에 의하여 촉매층에 걸리는 차압이 급격하게 증가하므로 정상적인 반응기 조업을 위해서는 반응기 운전을 더 자주 중단해야 하는 경우가 발생할 수 있다. 촉매표면은 기상에서 생성된 코크 전구체를 포집-응축하는 작용을 하기도 하고 촉매 성분에 따라서는 코크 생성을 촉진하는 활성을 갖기 때문에 탄화수소의 수증기 열분해 반응용 촉매는 코킹을 최대한 방지할 수 있는 성질을 가져야 한다.

<6> 상업규모의 수증기 열분해 반응기는 보통 30 내지 60일 주기로 코크를 제거하는데, 이를 위해서 반응기 조업을 중단하고 수증기 분위기 하에서 공기를 불어넣어 주면서 코크를 태워서 제거한다. 코크를 제거하는데 소요되는 시간은 반응기에 누적된 코크량에 따라 달라지는데 보통 1 내지 2일이 소요된다. 그런데 코크 제거 성능이 충분하지 않은 촉매를 사용하여 코크 제거 주기가 크게 단축되면 촉매를 사용하여 에틸렌 및 프로필렌의 수율을 높이더라도 단위 기간당 에틸렌 및 프로필렌 생산량이 순수한 열분해 공정에 비해 오히려 감소할 수 있고, 또한 코크 제거를 위한 추가 비용이 크게 증가할 수 있다. 따라서 탄화수소의 수증기 열분해 반응에서 촉매를 사용하는 공정이 경제성을 갖기 위해서는 촉매의 코킹을 최소화하여 코크 제거 주기를 연장할 수 있는 촉매가 요구된다.

<7> 미국특허 제3,872,179호는 지르코니아 촉매에 알칼리금속 산화물을 첨가하는 촉매, 러시아 특허 제1,011,236호는 알루미늄 담체에 붕소 산화물로 수식된 칼륨 바나데이트 촉매를 개시하고 있으며, 이들 발명은 촉매 중의 코크 생성을 줄이기 위한 방법으로 코크를 가스화하여 제거하는 방법을 제시하고 있다. 이러한 알칼리 금속 산화물이나 칼륨 바나데이트 화합물은 생성된 코크를 COx로 가스화하는 성능을 갖고 있기 때문에 코크 제거에 매우 효과적이며, 또한

담지량을 늘림으로써 코크 제거 성능을 향상시키고 코크 제거 주기도 그만큼 더 연장할 수 있다. 그러나 이러한 알칼리금속 산화물이나 칼륨 바나데이트 촉매는 상기 성분들의 낮은 녹는점으로 인해 고온의 열분해반응기 내부에서 액상으로 존재할 가능성이 있으며, 빠른 반응가스의 흐름 때문에 촉매 성분들이 휘발되어 반응시간이 진행됨에 따라 손실이 이루어진다. 이는 곧 촉매의 수명이 짧아지게 되며, 이러한 촉매 손실을 보상하기 위해 반응 도중 촉매성분을 첨가해 주어야 하는 문제점이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<8> 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 탄화수소를 수증기 열분해하여 올레핀을 제조할 때 수율을 향상시키며, 동시에 발생하는 코크를 감소시키고, 고온에서의 열안정성이 우수한 탄화수소의 수증기 열분해용 촉매를 제공하는 것을 목적으로 한다.

<9> 또한, 본 발명은 KMgPO_4 성분을 촉매에 포함시켜서 제조하거나, KMgPO_4 의 전구체 수용액에 담체를 합침시켜 담지촉매를 제조하거나, KMgPO_4 의 분말 또는 그 전구체의 분말을 금속산화물과 혼합한 후 소성시켜 소성촉매를 제조하는 촉매의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

<10> 또한, 본 발명은 상기의 촉매의 존재하에서 탄화수소를 수증기 열분해하여 올레핀을 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

<11> 본 발명의 상기 목적 및 기타 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

【발명의 구성】

<12> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,

- <13> KMgPO_4 를 촉매성분으로 포함하는 탄화수소의 수증기 열분해용 촉매를 제공한다. 또한, KMgPO_4 이 담체에 담지된 담지촉매인 탄화수소의 수증기 열분해용 촉매를 제공한다. 이 때, 상기 담체는 알파 알루미나, 실리카, 실리카-알루미나, 지르코늄 산화물, 마그네슘 산화물, 마그네슘 알루미늄네이트, 칼슘 알루미늄네이트, 제올라이트로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- <14> 상기 담지촉매는 KMgPO_4 의 담지량이 담지촉매 총 중량에 대하여 0.5 내지 30 중량%인 것을 특징으로 하며, 상기 KMgPO_4 의 전구체가 마그네슘 나이트레이트 수화물, 수산화칼륨, 및 인산암모늄의 염으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- <15> 상기 담지촉매는 KMgPO_4 전구체를 물에 용해하여 KMgPO_4 전구체 수용액을 제조하고 그 수용액에 담체를 합침시켜 제조한다. 이 때, 상기 담지촉매에 소성하는 단계를 추가로 포함할 수 있고, 상기 소성은 1000 내지 1400℃의 온도 조건에서, 22 내지 26시간 실시한다.
- <16> 이 때, 상기 담지촉매의 제조방법에서 KMgPO_4 전구체가 마그네슘 나이트레이트 수화물, 수산화칼륨, 및 인산암모늄 염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징하며, 상기 담체가 알파 알루미나, 실리카 실리카-알루미나, 지르코늄 산화물, 마그네슘 산화물, 마그네슘 알루미늄네이트, 칼슘 알루미늄네이트, 제올라이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 한다.
- <17> 또한, 본 발명은 KMgPO_4 의 분말 또는 KMgPO_4 의 전구체의 분말과 금속산화물의 소성촉매를 제공한다. 상기 소성촉매는 KMgPO_4 의 함유량이 0.5 내지 50 중량% 이며, 상기 금속산화물이 알파 알루미나, 실리카, 실리카-알루미나, 지르코늄 산화물, 마그네슘 산화물, 마그네슘 알루미늄네이트, 칼슘 알루미늄네이트, 제올라이트로 이루어진 군으로부터 선택된다. 이 때, KMgPO_4 전구체는 마그네슘 나이트레이트 수화물, 수산화칼륨, 및 인산암모늄 염으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

- <18> 상기 소성촉매는 KMgPO_4 의 분말 또는 KMgPO_4 의 전구체의 분말을 금속산화물의 분말과 혼합하고, 이 혼합물을 소성하여 제조한다. 이 때, 소성은 1000 내지 1400℃의 온도 조건에서, 22 내지 26시간 실시한다.
- <19> 또한, 상기 소성촉매의 제조방법에서 상기 금속산화물이 알파 알루미나, 실리카, 실리카-알루미나, 지르코늄 산화물, 마그네슘 산화물, 마그네슘 알루미늄네이트, 칼륨 알루미늄네이트, 제올라이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 한다.
- <20> 또한 본 발명은 상기 KMgPO_4 를 촉매성분으로 포함하는 촉매, 담지촉매, 및 소성촉매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 촉매의 첨가 하에 탄화수소를 수증기 열분해하는 올레핀 제조방법을 제공한다. 이 때, 상기 촉매는 열분해반응 완료 후, 코크가 표면에 생성된 촉매를 공기, 공기와 수증기, 또는 수증기 하에 500 내지 1300 ℃의 온도로 가열시켜 코크를 제거하여 재생될 수 있다.
- <21> 상기 수증기 열분해는 반응온도 600 내지 1000℃, 수증기/탄화수소의 중량비율 0.3 내지 1.0, 및 LHSV(공간속도)가 1 내지 20hr⁻¹ 인 것을 특징으로 한다.
- <22> 상기 수증기 열분해는 고정층 반응기, 유동층 반응기 및 이동상 반응기로 이루어진 군으로부터 선택되는 반응기에 의해 실시될 수 있다.
- <23> 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하면 다음과 같다.
- <24> 본 발명의 KMgPO_4 를 촉매성분으로 하는 탄화수소의 수증기 열분해용 촉매는 3 가지 형태이다. 하나의 형태는 KMgPO_4 그 자체이고, 다른 하나의 형태는 KMgPO_4 가 담체에 담지된 담지

촉매이고, 나머지 다른 하나의 형태는 KMgPO_4 -마그네슘 알루미늄네이트의 혼합물이 소성된 소성 촉매이다.

<25> 본 발명의 촉매의 하나의 형태인 KMgPO_4 가 담체에 담지된 담지 촉매는 전체 담지촉매 중량기준으로 KMgPO_4 가 0.5 내지 30 중량% 담지된 것을 특징으로 한다. 만일, 0.5 중량% 미만으로 KMgPO_4 가 담지되면 촉매로서의 성능을 발휘하기가 곤란하고, 30 중량%를 초과하여 KMgPO_4 가 담지되면 담지량 만큼의 효과가 나타나지 않는다.

<26> 또한, 담체로는 알파 알루미나, 실리카, 실리카-알루미나, 지르코늄 산화물, 마그네슘 산화물, 마그네슘 알루미늄네이트, 칼슘 알루미늄네이트, 제올라이트 등과 같은 통상적인 담체를 모두 사용할 수 있다. 이 때 표면적이 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하인 알루미나를 포함하는 담체를 사용하는 것이 바람직하다.

<27> 상기 담지 촉매는 마그네슘 나이트레이트 수화물, 수산화칼륨, 및 인산암모늄의 염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 KMgPO_4 의 전구체를 물에 용해하여 수용액으로 제조하고, 이 수용액을 알파 알루미나에 초기 함침법 혹은 액상 함침법으로 함침하고 120°C 에서 10시간 이상 건조하여 제조한다. 또한 KMgPO_4 가 담체에 단단히 고정되도록 KMgPO_4 가 함침된 담체를 고온에서 소성처리하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 이 때, 상기 소성을 1000 내지 1400°C 의 온도 조건에서, 22 내지 26시간 실시하는 것이 바람직하다. 특히 1400°C 를 초과하여 소성할 경우에는 KMgPO_4 가 용융되어 손실될 수도 있다.

<28> 또한 본 발명의 촉매의 또 하나의 형태인 KMgPO_4 와 금속산화물의 혼합물이 소성된 소성 촉매는 전체 소성촉매 중량 기준으로 KMgPO_4 가 소성촉매 내에 0.5 내지 50 중량% 인 것을 특징

으로 한다. 만일, 0.5 중량% 미만으로 KMgPO_4 이 함유되면 촉매로서의 성능을 발휘하기가 곤란하고, 50 중량%를 초과하여 KMgPO_4 이 함유되면 함유량 만큼의 효과가 나타나지 않는다.

<29> 이 때, 금속산화물은 알파 알루미나, 실리카, 실리카-알루미나, 지르코늄 산화물, 마그네슘 산화물, 마그네슘 알루미네이트, 칼슘 알루미네이트, 제올라이트로 이루어진 군으로부터 선택된다.

<30> 상기 소성촉매는 KMgPO_4 의 분말 또는 마그네슘 나이트레이트 수화물, 수산화칼륨, 및 인산암모늄의 염으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있는 KMgPO_4 의 전구체 분말을 금속산화물과 서로 물리적으로 혼합한 후, 고온에서 소성하고 일정한 형태로 성형시켜서 제조한다. 이 때, 소성 조건은 1000 내지 1400℃의 온도 조건에서, 22 내지 24시간 실시하는 것을 특징으로 한다. 만일, 1400℃를 초과하여 소성할 경우에는 KMgPO_4 이 증발되어 손실될 수도 있다.

<31> 본 발명의 각종 올레핀을 제조하는 방법은 상기 KMgPO_4 을 촉매성분으로 포함하는 촉매, 담지촉매, 소성촉매로 이루어진 군으로부터 선택되는 촉매의 첨가 하에 탄화수소를 수증기 열분해하는 방법이다. 이 때, 수증기 열분해 반응조건은 통상적인 수증기 열분해 반응조건 하에서 실시한다. 즉, 상기 탄화수소 수증기 열분해 촉매의 존재 하에 반응온도 600 내지 1000℃, 수증기/탄화수소의 중량비율 0.3 내지 1.0, 및 LHSV(공간속도) 1 내지 20 hr^{-1} 의 조건으로 수증기 열분해 반응을 실시한다.

<32> 상기 반응을 적용하는 데 있어서, 적용가능한 반응기의 형태로는 고정층 반응기, 유동층 반응기, 이동상 반응기 등이 있다. 이 때, 탄화수소의 수증기 열분해 반응을 고정층 반응기에서 진행시키는 경우에는 알파 알루미나에 KMgPO_4 를 담지한 담지촉매를 사용하며, 라식링 형태나 기타 특수한 형태로 촉매를 성형한다.

<33> 또한, 탄화수소 수증기 열분해 반응에서 KMgPO_4 를 함유하는 촉매에 생성된 코크는 공기, 공기와 수증기, 또는 수증기 하에 500 내지 1300℃의 온도로 가열하여 제거한다.

<34> 이하, 하기의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명의 범위가 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<35> [실시예 1~5]

<36> 촉매의 제조에 사용된 담체는 알파 알루미나를 이용하였다. 알파 알루미나는 5mm 직경을 갖는 구형이며, 표면적 0.04 m^2/g , 공극률 21.89 %, 평균 기공 직경 19.76nm의 물성을 갖는다.

<37> 상기 알루미나 담체를 이용하여 실시예 1~5의 촉매를 제조하기 위해 마그네슘 나이트레이트 수화물, 수산화칼륨, 및 인산암모늄 염 등 KMgPO_4 의 전구체 각각 15.6 내지 45.7g, 3.4 내지 9.1g, 7.0 내지 18.7g을 알루미나 공극률에 따라 15 내지 50g의 물에 녹여 수용액을 만든 후, 이 수용액을 알루미나 담체 100g에 초기함침법으로 담지하였다. 담지된 촉매를 110℃의 오븐에서 10시간 이상 건조한 후, 1000 내지 1200℃ 사이에서 24시간 동안 소성하였다. 상술한 절차에 따라 소성까지 완료된 촉매는 하기 표 2에 나타낸 바와 같이 알파 알루미나 중량 대비 KMgPO_4 가 10 내지 20 중량%인 조성을 갖는다.

<38> [비교예 1~5]

<39> 촉매의 제조에 사용된 담체는 알파 알루미나를 이용하였다. 알파 알루미나는 5mm 직경을 갖는 구형이며, 표면적 0.04 m^2/g , 공극률 21.89%, 평균 기공직경 19.76nm의 물성을 갖는다.

<40> 상기 알루미나 담체를 이용하여 비교예 2의 촉매를 제조하기 위해 표 2에 나타낸 조성 과 같이 칼륨 바나데이트의 전구체인 수산화칼륨 4.06g, 암모늄 바나데이트 8.48g, 붕소산

3.54g을 알파 알루미나의 공극률에 따라서 15 내지 50g의 물에 용해하여 수용액을 제조하였다. 이 수용액을 알루미나 담체 100g에 초기함침법으로 담지하였다. 알파 알루미나에 촉매 전구체 수용액을 함침한 촉매는 110℃의 오븐에서 공기분위기 하에서 10시간 이상 건조한 다음, 소성로로 옮겨 750℃에서 4시간 동안 유지하면서 촉매를 소성하였다. 상술한 절차에 따라 소성까지 완료된 촉매는 공통적으로 알파 알루미나 중량 대비 칼륨 바나데이트가 10 중량%, 붕소 산화물이 2 중량%인 조성을 갖는다.

<41> 또한 상기 알루미나 담체를 이용하여 비교예 3~5의 촉매를 제조하기 위해 표 2에 나타난 조성과 같이 인산칼륨의 전구체인 인산칼륨 수화물($K_3PO_4 \cdot 1H_2O$) 10.8 내지 21.8g을 알루미나 공극률에 따라 15 내지 50g의 물에 녹여 수용액을 만든 후, 이 수용액을 알루미나 담체 100g에 초기함침법으로 담지하였다. 담지된 촉매를 110℃의 오븐에서 10시간 이상 건조한 후, 소성로로 옮겨 1000℃에서 4시간 동안 유지하면서 촉매를 소성하였다. 상술한 절차에 따라 소성까지 완료된 촉매는 알파 알루미나 중량 대비 인산칼륨이 10 내지 20 중량%인 조성을 갖는다.

<42> [실험예 1]

<43> 상기와 같은 방법으로 제조된 각각의 촉매는 하기와 같은 방법으로 에틸렌 및 프로필렌을 제조하였다. 이때 탄화수소의 수증기 열분해 반응에서 탄화수소로 납사를 사용하였으며 사용한 납사의 조성 및 물성은 하기 표 1과 같다.

<44> 【표 1】

물성			조성(중량%)			
밀도(g/cc)	초기 끓는점(℃)	종말 끓는점(℃)	n-파라핀	1-파라핀	나프텐	방향족
0.675	30.9	160.7	39.5	38.9	15.3	6.3

<45> 반응물인 납사와 물은 정량펌프로 반응장치에 주입하였으며, 이 때 납사와 물의 주입 비율은 무게비로 2:1이 되도록 하였고, 납사의 유량은 LHSV가 10 hr^{-1} 이 되도록 조절하였다. 반응장치로 주입된 납사와 물은 각각 기화기를 거쳐서 혼합된 다음에 550°C 로 가열되는 1차 예열기를 통과한 후 650°C 로 가열되는 2차 예열기를 거쳐서 촉매가 충전된 석영반응기(길이: 45 cm, 직경: 3/8 인치)로 주입하였다.

<46> 반응기는 3 단으로 구성된 전기로에 의해 880°C 로 가열되며, 2차 예열기를 거친 수증기-납사 혼합물이 반응기를 통과하면서 접촉 열분해 반응이 일어난다. 반응생성물은 직렬로 연결된 2개의 응축기를 통과하는 동안 물과 중질류(heavy oil)는 액상으로 응축 분리되고, 나머지 기상 혼합물은 온라인으로 연결된 가스크로마토그래피로 분석된 후 배출된다. 에틸렌의 수율은 하기 수학식 1에 의해서 계산하였으며, 다른 생성물(프로필렌)의 수율도 동일한 방법으로 계산하였다.

<47> [수학식 1]

<48> 에틸렌의 수율(중량%) = 에틸렌 생성량/납사 주입량 $\times 100$

<49> 하기 표 2의 납사의 접촉 수증기 열분해 반응의 결과와 순수한 수증기 열분해 반응 결과를 나타내었다. 반응이 끝난 후 촉매층은 상단, 중단, 하단으로 나누고, 이 중 코크가 가장 많이 생성되는 하단부분의 촉매를 채취하여 촉매에 생성된 코크의 양을 측정하였다. 에틸렌, 프로필렌 수율은 4시간의 반응동안 주입된 납사량을 기준으로 하여 중량%로 나타내었고, 코크의 양은 반응 후 취해진 촉매의 중량을 기준으로 하여 중량%로 나타내었다.

<50> 【표 2】

구분	촉매소성 (중량%)	알루미나 담체(g)	소성온도(℃)	에틸렌 수율(중량%)	프로필렌 수율(중량%)	반응후 촉매에 생성된 코크(중량%)
실시예 1	KMgPO ₄ 15	100	1000	31.2	17.1	3.34
실시예 2	KMgPO ₄ 15	100	1100	31.4	17.2	2.5
실시예 3	KMgPO ₄ 15	100	1200	31.6	17.1	1.49
실시예 4	KMgPO ₄ 10	100	1200	31.4	17.2	3.37
실시예 5	KMgPO ₄ 20	100	1200	31.6	17.1	0.62
비교예 1	무촉매/열분해	—	—	23.9	12.3	—
비교예 2	KVO ₃ 10 /B ₂ O ₃ 2	100	750	31.1	17.3	7.64
비교예 3	K ₃ PO ₄ 10	100	1000	31.6	17.2	6.04
비교예 4	K ₃ PO ₄ 15	100	1000	31.4	17.2	3.48
비교예 5	K ₃ PO ₄ 20	100	1000	31.5	17.1	2.52

<51> 상기 표 2의 결과를 살펴보면, 에틸렌과 프로필렌의 생성량은 KMgPO₄를 촉매성분으로 사용한 실시예 1~3이 촉매를 사용하지 않고 납사를 순수 열분해를 한 비교예 1보다 크게 증가함을 알 수 있다. 또한 칼륨 바나데이트와 붕소산화물을 촉매성분으로 사용한 비교예 2와 인산 칼륨을 촉매성분으로 사용한 비교예 4에 비해 에틸렌과 프로필렌의 생성량은 유사하지만 촉매에 생성된 코크량은 비교예 2보다 56 내지 80 중량%, 비교예 4에 비해 4 내지 57 중량% 까지 크게 감소하였다. 실시예 1~3의 촉매를 제조하는데 있어 소성온도의 증가는 에틸렌과 프로필렌의 생성량을 변화시키지는 못하지만 촉매 위에 침적되는 코크의 양을 크게 감소시킨다. 그러나 1400℃를 초과하여 소성할 경우에는 KMgPO₄이 용융되어 손실될 수도 있다.

<52> 촉매 성분의 함량 변화 효과는 상기 표 2의 결과에 나타내었다. 실시예 4~5의 경우 KMgPO₄ 함량이 증가할수록 에틸렌 및 프로필렌 수율은 비슷한 값을 보이지만 촉매에 생성된 코크의 양은 크게 감소하였다. 하지만 표면적 0.1 m²/g 이하인 알루미나를 포함하는 담체를 사용

하는 경우 30 중량%를 초과하여 KMgPO_4 이 함유되면 함유량 만큼의 효과가 나타나지 않는다. 칼륨 바나데이트와 붕소산화물을 촉매성분으로 사용한 비교예 2 및 인산칼륨을 촉매성분으로 사용하는 비교예 3과 5의 경우와 비교하여 실시예 4~5의 경우, 동일한 칼륨 화합물 함량에서 에틸렌 및 프로필렌 수율은 비슷하지만 촉매에 생성된 코크양은 비교예 2에 비해 56 중량%, 비교예 3과 5에 비해 44 내지 53 중량% 까지 크게 감소하였다.

<53> [실시예 6 및 비교예 6~7]

<54> 칼륨 바나데이트와 붕소 산화물을 담지한 촉매의 가장 큰 단점중의 하나는 고온에서의 열분해 동안 촉매성분이 손실된다는 점이다. 촉매성분의 손실을 측정하기 위하여, 분당 2.8g의 스팀을 흘리면서 880°C 의 반응기에서 각각의 촉매를 채운 후 20시간 후에 촉매성분의 양을 측정하였다. 하기 표 3에 각 촉매에 대한 초기 촉매성분 대비 손실된 양을 중량%로 나타내었다

<55> 【표 3】

구분		비교예 5	비교예 6	실시예 6
촉매성분		$\text{KVO}_3 / \text{B}_2\text{O}_3$	K_3PO_4	KMgPO_4
담체		알루미나	알루미나	알루미나
소성온도($^\circ\text{C}$)		750	1000	1200
손실량 (중량%)	K	20	0	0
	V	20	—	—
	B	96	—	—

<56> 상기 표 3의 결과를 살펴보면, 비교예 6의 칼륨 바나데이트와 붕소산화물을 촉매성분으로 사용한 경우 880°C 의 온도에서 20시간 동안 스팀으로 처리하면 칼륨과 바나듐의 손실량은 약 20중량%이고, 붕소의 경우는 거의 다 손실되고 있다. 따

라서 상기 칼륨 바다데이트와 붕소산화물로 이루어진 촉매는 탄화수소의 열분해 동안 촉매손실이 매우 많이 손실됨을 알 수 있다. 그러나 비교예 7 및 실시예 6과 같이 인산칼륨 및 KMgPO_4 를 촉매성분으로 사용하는 경우에는 촉매성분의 손실이 거의 없다는 것을 알 수 있다.

<57> [실시예 7]

<58> 마그네슘 나이트레이트 수화물, 수산화칼륨과 인산암모늄 염 등 KMgPO_4 의 전구체 분말을 마그네슘 알루미늄 나이트 분말과 중량비 2:8로 혼합하고, 이 혼합물을 1300°C 의 온도에서 공기분위기 하에 24시간 동안 소성한 후 이를 제립하여 소성촉매를 제조하였다.

<59> [실험예 2]

<60> 실시예 7에서 제조된 소성 촉매를 사용하여 상기 실시예 1~5와 동일한 방법으로 납사를 수증기 열분해하여 에틸렌 및 프로필렌을 제조 및 시험하고 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

<61> 【표 4】

구분	비교예 1	비교예 2	실시예 7
촉매조성	무촉매 열분해	KVO3 10 wt% B2O3 2 wt%	KMgPO_4 20 wt% 마그네슘 알루미늄 나이트 80 wt%
담체	—	알루미나	—
소성온도($^\circ\text{C}$)	—	750	1300
에틸렌 수율(중량%)	23.9	31.1	31.3
프로필렌 수율(중량%)	12.8	17.3	17.1
반응후 촉매에 생성된 코크(중량%)	—	7.64	1.8

<62> 상기 표 4의 결과를 살펴보면, 실시예 7의 에틸렌과 프로필렌의 생성량은 촉매를 사용하지 않고 납사를 순수 열분해 한 비교예 1 보다 크게 증가함을 알 수 있었다.

<63> 칼륨 바나데이트와 붕소산화물을 촉매성분으로 사용한 비교예 2와 비교하여 실시예 7의 경우, 에틸렌 및 프로필렌 수율은 비슷하지만 촉매에 생성된 코크양은 비교예 2에 비해 24중량% 까지 크게 감소하였다.

【발명의 효과】

<64> 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 의한 KMgPO_4 를 촉매성분으로 포함하는 탄화수소의 수증기 열분해용 촉매를 사용하여 탄화수소를 수증기 열분해하여 올레핀을 제조하면 일반 열분해 공정을 사용하여 올레핀을 제조할 때보다 에틸렌 및 프로필렌 등의 경질 올레핀의 수율을 크게 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

<65> 또한, 통상적인 탄화수소의 수증기 열분해용 촉매와 비교시 열분해 공정에서 생산되는 에틸렌 및 프로필렌 등의 경질 올레핀 수율은 비슷하게 유지하면서도 촉매에 누적되는 코크의 양을 크게 줄일 수 있기 때문에 촉매 활성을 오래 유지함과 동시에 열분해 크래커 내에 걸리는 압력강하를 줄일 수 있는 효과가 있다. 이와 동시에 KMgPO_4 가 고온에서의 열안정성이 매우 우수하여 촉매의 수명을 연장시킬 수 있고, 고정층 반응기 뿐만 아니라 이동상 혹은 유동층 반응기에도 적용이 가능한 효과가 있다.

<66> 상기에서 본 발명은 기재된 구체예를 중심으로 상세히 설명되었지만, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

KMgPO_4 를 촉매성분으로 포함하는 탄화수소의 수증기 열분해용 촉매.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

상기 촉매는 KMgPO_4 이 담체에 담지된 담지촉매인 것을 특징으로 하는 탄화수소의 수증기 열분해용 촉매.

【청구항 3】

제 2 항에 있어서,

상기 담체가 알파 알루미나, 실리카, 실리카-알루미나, 지르코늄 산화물, 마그네슘 산화물, 마그네슘 알루미늄네이트, 칼슘 알루미늄네이트, 제올라이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 탄화수소의 수증기 열분해용 촉매.

【청구항 4】

제 2 항에 있어서,

상기 담지촉매는 KMgPO_4 의 담지량이 담지촉매 총 중량에 대하여 0.5 내지 30 중량%인 것을 특징으로 하는 탄화수소의 수증기 열분해용 촉매.

【청구항 5】

제 2 항에 있어서,

상기 KMgPO_4 의 전구체가 마그네슘 나이트레이트 수화물, 수산화칼륨, 및 인산암모늄의 염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 탄화수소의 수증기 열분해용 촉매.

【청구항 6】

KMgPO_4 전구체를 물에 용해하여 KMgPO_4 전구체 수용액을 제조하는 단계; 및
상기 수용액에 담체를 합침시켜 담지촉매를 제조하는 단계;
를 포함하여 이루어짐을 특징으로 하는 탄화수소의 수증기 열분해용 촉매의 제조방법.

【청구항 7】

제 6 항에 있어서,
상기 담지촉매에 소성하는 단계를 더 포함하는 탄화수소의 수증기 열분해용 촉매의 제조
방법.

【청구항 8】

제 7 항에 있어서,
상기 소성을 1000 내지 1400℃의 온도 조건에서, 22 내지 26시간 실시하는 것을 특징으
로 하는 탄화수소의 수증기 열분해용 촉매의 제조방법.

【청구항 9】

제 6 항에 있어서,
상기 KMgPO_4 의 전구체가 마그네슘 나이트레이트 수화물, 수산화칼륨, 및 인산암모늄 염
으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 탄화수소의 수증기 열분해용 촉매의
제조방법.

【청구항 10】

제 6 항에 있어서,

상기 담체가 알파 알루미나, 실리카 실리카-알루미나, 지르코늄 산화물, 마그네슘 산화물, 마그네슘 알루미늄네이트, 칼슘 알루미늄네이트, 제올라이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 탄화수소의 수증기 열분해용 촉매의 제조방법.

【청구항 11】

제 1 항에 있어서,

상기 촉매는 KMgPO_4 의 분말 또는 KMgPO_4 의 전구체의 분말과 금속산화물의 소성촉매인 것을 특징으로 하는 탄화수소의 수증기 열분해용 촉매.

【청구항 12】

제 11 항에 있어서,

상기 소성촉매의 KMgPO_4 의 함유량이 0.5 내지 50중량% 인 것을 특징으로 하는 탄화수소의 수증기 열분해용 촉매.

【청구항 13】

제 11 항에 있어서,

상기 금속산화물이 알파 알루미나, 실리카, 실리카-알루미나, 지르코늄 산화물, 마그네슘 산화물, 마그네슘 알루미늄네이트, 칼슘 알루미늄네이트, 제올라이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 탄화수소의 수증기 열분해용 촉매.

【청구항 14】

제 11 항에 있어서,

상기 KMgPO_4 의 전구체가 마그네슘 나이트레이트 수화물, 수산화칼륨, 및 인산암모늄염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 탄화수소의 수증기 열분해용 촉매.

【청구항 15】

KMgPO_4 의 분말 또는 KMgPO_4 의 전구체의 분말을 금속산화물의 분말과 혼합하는 단계; 및

상기 혼합물을 소성하여 KMgPO_4 -금속산화물의 소성촉매를 제조하는 단계;

를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 탄화수소의 수증기 열분해용 촉매의 제조방법.

【청구항 16】

제 15 항에 있어서,

상기 소성을 1000 내지 1400℃의 온도 조건에서, 22 내지 26시간 실시하는 것을 특징으로 하는 탄화수소의 수증기 열분해용 촉매의 제조방법.

【청구항 17】

제 15 항에 있어서,

상기 금속산화물이 알파 알루미나, 실리카, 실리카-알루미나, 지르코늄 산화물, 마그네슘 산화물, 마그네슘 알루미늄네이트, 칼륨 알루미늄네이트, 제올라이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 탄화수소 수증기 열분해용 촉매의 제조방법.

【청구항 18】

탄화수소를 상기 KMgPO_4 를 촉매성분으로 포함하는 촉매; 담지촉매; 소성촉매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 촉매의 첨가 하에 수증기 열분해하는 올레핀 제조방법.

【청구항 19】

제 18 항에 있어서,

상기 수증기 열분해는 반응온도 600 내지 1000℃, 수증기/탄화수소의 중량 비율 0.3 내지 1.0 및 LHSV(공간속도)가 1 내지 20hr⁻¹ 인 것을 특징으로 하는 올레핀 제조방법.

【청구항 20】

제 18 항에 있어서,

상기 수증기 열분해는 고정층 반응기, 유동층 반응기 및 이동상 반응기로 이루어진 군으로부터 선택되는 반응기에 의해 실시되는 것을 특징으로 하는 올레핀 제조방법.

【청구항 21】

제 18 항에 있어서,

상기 촉매는 열분해 반응 완료 후, 코크가 표면에 생성된 촉매를 공기, 공기와 수증기, 또는 수증기하에 500 내지 1300℃의 온도로 가열시켜 코크를 제거하여 재생되는 촉매인 올레핀 제조방법.